

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

S. Ichinohe
Filed Jan. 8, 2004
101752.501
BSK B, LLP
Docket No. 4710-0105A
(703) 205-8000
2 of 3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 0 月 2 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 6 8 4 2 7

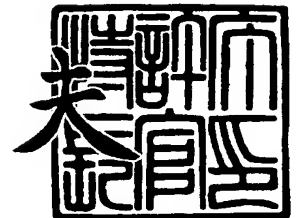
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 6 8 4 2 7]

出 願 人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2 0 0 3 年 1 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願
【整理番号】 2003-0531
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 83/12
H01M 10/40
H01M 4/02

【発明者】
【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会
社 シリコン電子材料技術研究所内
【氏名】 一戸 省二

【特許出願人】
【識別番号】 000002060
【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社
【代表者】 金川 千尋

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 2708
【出願日】 平成15年 1月 9日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 003528
【納付金額】 21,000円

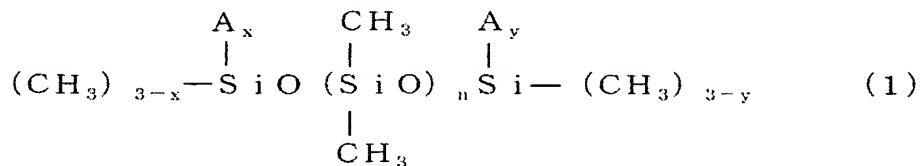
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

以下の一般式 (1) で表される末端変性ポリエーテルシリコンであり、フリーポリエーテルがトータル仕込みポリエーテル基準で 8 % 以下であることを特徴とする高イオン伝導性ポリエーテルシリコン。

【化 1】



(但し、A はポリエーテル残基であり、n は 0 ~ 3 の整数である。x は 0 又は 1, y は 0 又は 1 であり、 $1 \leq x + y$ である。)

【請求項 2】

A が $-\text{C}_a\text{H}_{2a}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_b\text{R}$ (a は 3 又は 4、b = 1 ~ 3 の整数、R は CH_3 または C_2H_5 基である。) である請求項 1 に記載の高イオン伝導性ポリエーテルシリコン。

【請求項 3】

A が $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c\text{R}$ (c = 1 ~ 6 の整数、R は CH_3 または C_2H_5 基である。) である請求項 1 に記載の高イオン伝導性ポリエーテルシリコン。

【請求項 4】

25℃における粘度が $1 \sim 20 \text{ mm}^2/\text{s}$ である請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の高イオン伝導性ポリエーテルシリコン。

【請求項 5】

メタリル基を片末端に有するポリエーテルとハイドロジェンシリコンとを貴金属触媒下、付加反応させることにより得られる請求項 1 に記載の高イオン伝導性ポリエーテルシリコン

【書類名】明細書

【発明の名称】高イオン伝導性ポリエーテルシリコーン

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解質の添加により高イオン伝導性を示し、かつ、高引火点の、ポリエーテルシリコーンに関するものである。

【背景技術】

【0002】

イオン伝導性材料は、各種の電池や素子に用いられている。液状のイオン伝導性材料（電解液用）としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が知られている。この中でジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートなどは室温で液状であり、特にジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートは、その引火点がそれぞれ17℃、46℃であり、安全性に問題があった。このようなことから、これら低引火点のカーボネート類を代替可能な材料が求められていた。ポリエーテルシリコーンでイオン伝導性材料に使用可能なものとしては、シリコーン末端がトリメチルシリル基でキャップされたポリエーテルシリコーンが開示されている。（特許文献1参照）しかしこのものは、イオン伝導性が不十分であり、さらなる改良が求められていた。

【0003】

【特許文献1】特開2001-110455公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

以上のことから引火点がジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートより高く、これらを代替可能な、高イオン伝導性材料の開発が求められていた。

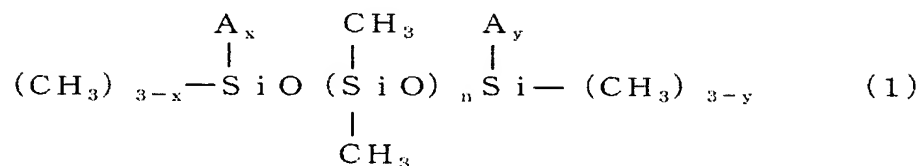
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記課題解決する為に鋭意研究を行った結果、特開2001-110455に記載された、末端をトリメチルシリル基でキャップした、ポリエーテルシリコーンに替えて、一般式（1）で表される末端変性ポリエーテルシリコーンであり、フリーポリエーテルがトータル仕込みポリエーテル基準で8%以下であることを特徴とするポリエーテルシリコーンを使用すれば、イオン伝導性が向上するので、イオン伝導性材料として使用可能であり、また引火点が高いので、安全面でも良好な材料が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

【化1】



（但し、Aはポリエーテル残基であり、nは0～3の整数である。xは0又は1、yは0又は1であり、1 ≤ x + y である。）

【0007】

ここで、Aは $-\text{C}_a\text{H}_{2a}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_b\text{R}$ （aは3又は4、b=1～3の整数、Rは CH_3 または C_2H_5 基である。）であるか、又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c\text{R}$ （c=1～6の整数、Rは CH_3 または C_2H_5 基である。）である。

【発明の効果】

【0008】

末端をトリメチルシリル基でキャップした、ポリエーテルシリコーンに替えて、シリコーンの末端部分のみにポリエーテルを含有し、かつ本発明に規定された条件を満たす、ポリエーテルシリコーンを使用すれば、イオン伝導性が向上するので、イオン伝導性材料として使用可能である。また引火点がジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートより高く、これらを代替可能であり安全面でも良好な材料が得られる。

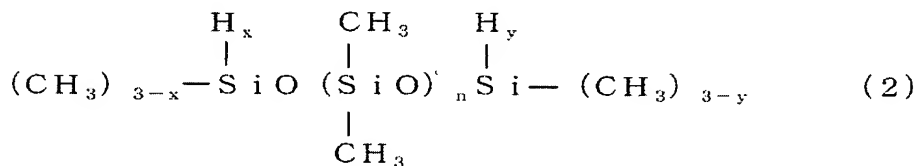
【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明に使用される、ヒドロシリル基を1分子中に1つ又は2つ有するハイドロジェンジメチルポリシロキサンは下記一般式(2)で表される。

【0010】

【化2】



(但し、x、y、nは上記したと同様の整数である。)

【0011】

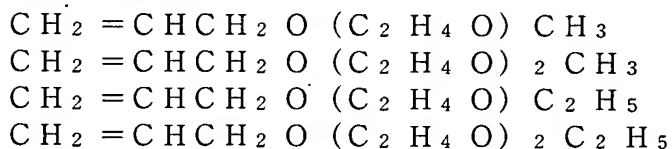
上記ハイドロジェンジメチルポリシロキサン(2)と反応させる片末端に二重結合を有するポリエーテルは、以下の式(3)のものが例示される。



(但し、a、b、Rは上記と同様の整数である。)

【0012】

かかる片末端に二重結合を有する低沸点ポリエーテルとしては、具体的には下記のものが例示される。



【0013】

ハイドロジェンジメチルポリシロキサン(2)と上記式(3)で表される片末端に二重結合を有するポリエーテルとの反応は、溶剤存在下、若しくは無溶剤で実施される。触媒は、塩化白金酸から誘導される白金触媒が好適に使用される。反応は、ハイドロジェンジメチルポリシロキサン(2)を仕込み、触媒と片末端に二重結合を有するポリエーテル(3)の混合物を滴下するか、触媒と片末端に二重結合を有するポリエーテル(3)の混合物を仕込み、ハイドロジェンジメチルポリシロキサン(2)を滴下するかが好適である。ポリエーテルの酸化を抑制する為に、反応は窒素気流中で行うことが好ましい。

【0014】

また、ハイドロジェンジメチルポリシロキサン(2)は沸点が100℃以下の場合が多いので、ハイドロジェンジメチルポリシロキサンを揮散させない為に、滴下時の温度は100℃以下とすることが好ましい。滴下終了後、内温を最高120℃までに昇温し、熟成により、反応を完結させる。

【0015】

ハイドロジェンジメチルポリシロキサン(2)中のSiHに対する片末端に二重結合を有するポリエーテル(3)のビニル基との反応モル比(Vi/SiH)は0.5~1.2、好ましくは0.6~0.9であるが、本発明では未反応のポリエーテルが引火点を下げ

るので、モル比1以下 ($V_i/S_iH < 1$) で反応し、しかる後に、過剰の低沸点ハイドロジェンジメチルポリシロキサン (2) を減圧ストリップで除去し、ポリエーテルシリコン中の未反応のポリエーテル量を最小に抑えることが好ましい。

【0016】

通常、ハイドロジェンジメチルポリシロキサン (2) と片末端に二重結合を有するポリエーテルとして (3) のアシル末端ポリエーテルを、当モルで反応した場合、未反応ポリエーテルは仕込んだポリエーテルの15モル%前後であることが知られている。これは、付加反応の他に、片末端に二重結合を有するポリエーテル (2) の二重結合の内部転位が起こり、この内部オレフィンハイドロジェンジメチルポリシロキサン (2) と付加反応しないので、ポリエーテルシリコン中に残存するためである。これが、引火点を低下させる原因となる。

【0017】

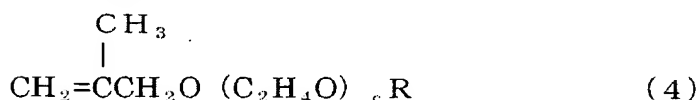
従って、未反応ポリエーテルを減圧ストリップにより除去することにより、フリーポリエーテルがトータル仕込みポリエーテル基準で8%以下であるという本発明の条件が達成される。ここで、反応させる片末端に二重結合を有するポリエーテルの式 (3) において、bが3を超える場合、ポリエーテルの沸点が高くなりすぎて減圧ストリップが困難となり、フリーポリエーテルがトータル仕込みポリエーテル基準で8%以下が達成されないで好ましくない。同様にポリエーテルの式 (3) において、Rがプロピル基又はブチル基以上の炭素数を有する基の場合にも、沸点が高くなりすぎて好ましくない。

【0018】

さらに、上記ハイドロジェンジメチルポリシロキサン (2) と反応させる片末端に二重結合を有するポリエーテルは、以下の式 (4) のものも使用される。

【0019】

【化3】



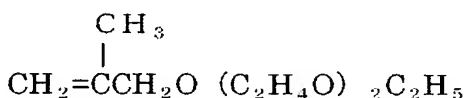
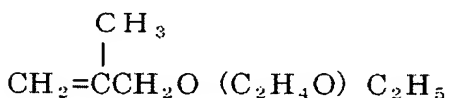
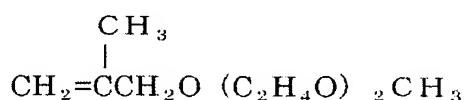
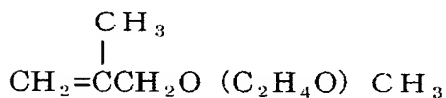
(但し、c、Rは上記と同様の整数である。)

【0020】

かかる片末端に二重結合を有する低沸点ポリエーテルとしては、下記のものが例示される。

【0021】

【化4】



【0022】

ハイドロジェンジメチルポリシロキサン (2) と上記式 (4) で表される片末端に二重結合を有するポリエーテルとの反応は、上記したハイドロジェンジメチルポリシロキサン (2) と式 (3) とを反応させる場合と同様の条件にて行うことができる。また、式 (4) において、cが1～3の低沸点ポリエーテルを原料として使用する場合には、反応後に、ポリエーテルシリコン中の未反応ポリエーテルを、減圧ストリップにより除去出来るので、(2) に対し過剰モル比のポリエーテルを反応に使用するのが好ましい。

【0023】

ハイドロジェンジメチルポリシロキサン(2)と、片末端に二重結合を有するポリエーテルとしてメタリル末端ポリエーテルを、当モルで反応した場合、未反応ポリエーテルは仕込んだポリエーテルの5モル%前後であることが知られている。従って、減圧ストリップにより除去しなくとも、フリーポリエーテルがトータル仕込みポリエーテル基準で8%以下であるという本発明の条件が達成される。

【0024】

以上のことから、ポリエーテルシリコン中の未反応ポリエーテルを低減する為には、片末端に二重結合を有するポリエーテルとしてメタリル末端ポリエーテルを使用する方がより好ましい。メタリル末端ポリエーテルを原料として使用する場合には、反応後に、ポリエーテルシリコン中の未反応ポリエーテルを減圧ストリップにより除去しなくとも、フリーポリエーテルがトータル仕込みポリエーテル基準で8%以下が達成されるので好ましい。

【0025】

本発明のポリエーテルシリコンでは、シリコン末端が、ポリエーテルにより変性されているが、これはシリコン側鎖が、ポリエーテルにより変性されているものと比較してイオン伝導度が高い。これは分子構造の差によるものと推察される。

【0026】

また、本ポリエーテルシリコンは粘度が $1 \sim 20 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、好ましくは $2 \sim 10 \text{ mm}^2 / \text{s}$ である。粘度に関しては、低いものの方が、イオン伝導度が高いことが判明した。低粘度であっても、本発明のように引火点を低下させる原因である、未反応ポリエーテル量を低減すれば、高イオン伝導性で安全性の高い、本ポリエーテルシリコンが得られる。

【実施例】

【0027】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

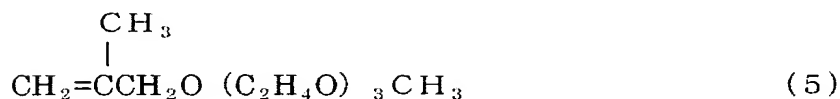
【0028】

[実施例1] $\text{Vi} / \text{SiH} = 1 / 1.2$

下記式(5)で示される構造のポリエーテル218g(1モル)と、塩化白金酸の0.5%トルエン溶液0.5gをフラスコに量り取り、窒素気流中で70℃に加熱した。

【0029】

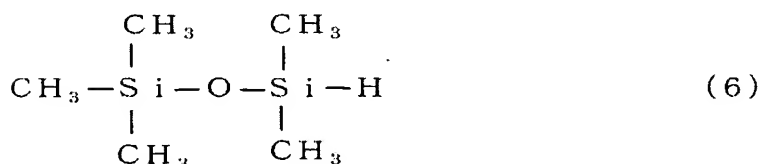
【化5】



下記式(6)で表されるペンタメチルジシロキサン(b.p. 85℃)178g(1.2モル)を、70℃で30分かけて滴下した。この時、内温は90℃まで上昇した。引き続き110℃まで加熱して、110℃で3時間熟成を行い、反応を完結させた。

【0030】

【化6】



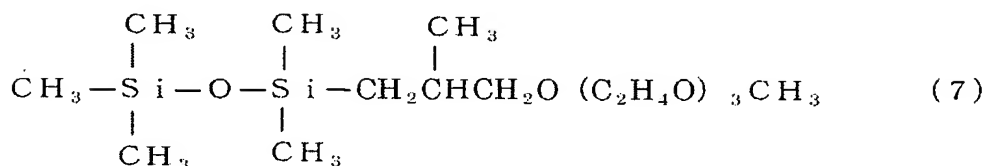
【0031】

過剰ペンタメチルジシロキサンを減圧ストリップすることにより、下記式(7)で表さ

れるポリエーテルシリコン A を 340 g 得た。

【0032】

【化7】



【0033】

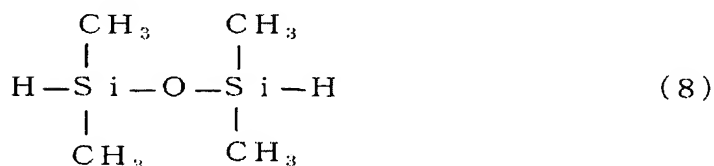
【実施例2】 Vi/SiH = 1/0.94

実施例1で使用したのと同じ式(5)で示される構造のポリエーテル 218 g (1 モル) と、塩化白金酸の 0.5 % トルエン溶液 0.5 g をフラスコに量り取り、窒素気流中で 70℃ に加熱した。

下記式(8)で表されるテトラメチルジシロキサン (b.p. 71℃) 63 g (0.47 モル) を、70℃ で30分かけて滴下した。この時、内温は95℃まで上昇した。引き続き 110℃ まで加熱して、110℃ で3時間熟成を行い、反応を完結させた。

【0034】

【化8】

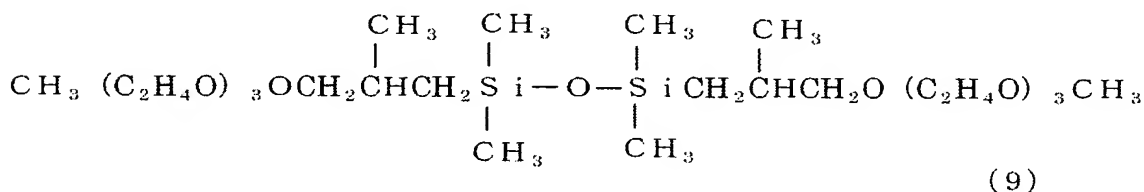


【0035】

反応液を減圧ストリップすることにより、下記式(9)で表されるポリエーテルシリコン B を 260 g 得た。

【0036】

【化9】



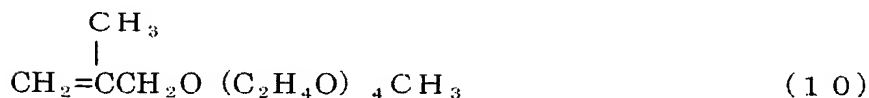
【0037】

【実施例3】 Vi/SiH = 1/1.2

下記式(10)で示される構造のポリエーテル 262 g (1 モル) と、塩化白金酸の 0.5 % トルエン溶液 0.5 g をフラスコに量り取り、窒素気流中で 70℃ に加熱した。

【0038】

【化10】



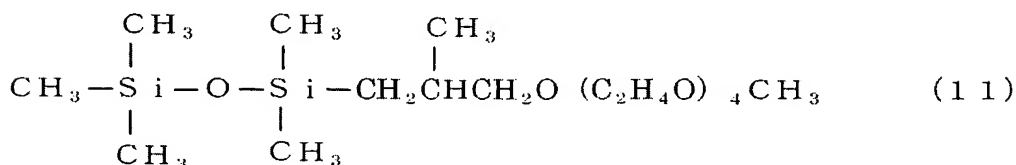
実施例1で使用したのと同じ式(6)で示されるペンタメチルジシロキサン (b.p. 85℃) 178 g (1.2 モル) を、70℃ で30分かけて滴下した。この時、内温は90℃まで上昇した。引き続き 110℃ まで加熱して、110℃ で3時間熟成を行い、反応を完結させた。

【0039】

過剰ペンタメチルジシロキサンを減圧ストリップすることにより、下記式(11)で表されるポリエーテルシリコンCを370g得た。

【0040】

【化11】



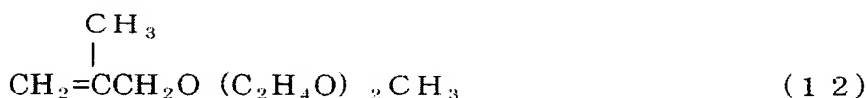
【0041】

【実施例4】 Vi/SiH=1/0.8

下記式(12)で表される構造のポリエーテル(b.p. 205℃) 174g(1モル)と塩化白金酸0.5%トルエン溶液0.5gをフラスコに量り取り、窒素気流中で70℃に加熱した。

【0042】

【化12】



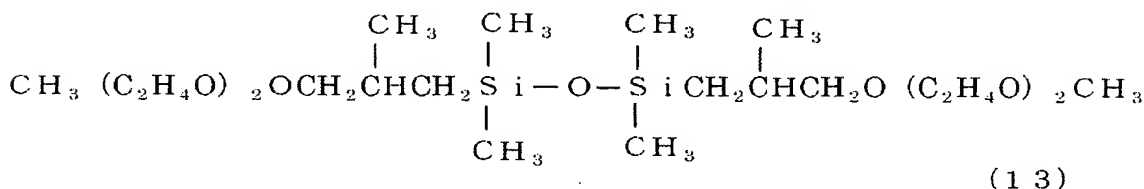
実施例2で使用したのと同じ式(8)で示されるテトラメチルジシロキサン(b.p. 71℃) 54g(0.40モル)を、70℃で、30分かけて滴下した。この時、内温は100℃まで上昇した。引き続き110℃まで加熱し、110℃で3時間熟成を行い、反応を完結させた。

【0043】

反応液より未反応若しくは、二重結合が内部転位したポリエーテルを、減圧ストリップすることにより、下記式(13)で表されるポリエーテルシリコンDを180g得た。

【0044】

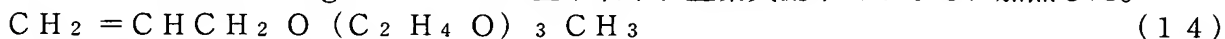
【化13】



【0045】

【参考例1】 Vi/SiH=1/0.94→1.1/0.94

下記式(14)で表される構造のポリエーテル204g(1モル)と塩化白金酸0.5%トルエン溶液0.5gをフラスコに量り取り、窒素気流中で70℃に加熱した。



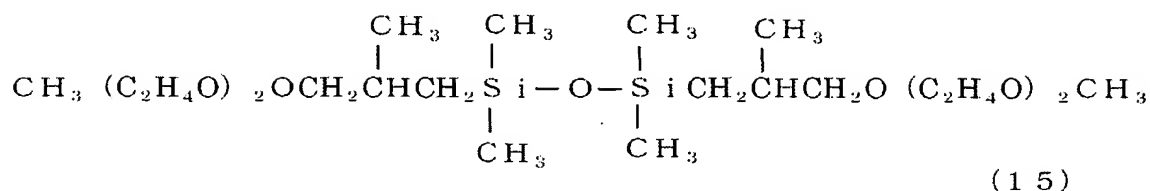
実施例2で使用したのと同じ式(8)で示されるテトラメチルジシロキサン(b.p. 71℃) 63g(0.47モル)を、70℃で、30分かけて滴下した。この時、内温は95℃まで上昇した。引き続き110℃まで加熱して、110℃で3時間熟成したが、反応は完結しなかった。上記ポリエーテルを19g追加して、さらに110℃で3時間反応を行い、反応を完結させた。

【0046】

反応液を減圧ストリップすることにより、下記式(15)で表されるポリエーテルシリコンEを260g得た。

【0047】

【化14】



(15)

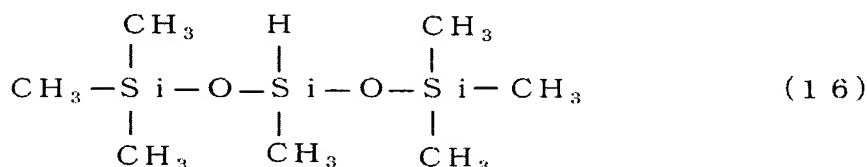
【0048】

[参考例2] Vi/SiH=1/1.2

実施例1のペンタメチルジシロキサンに替えて、下記式(16)で表されるヘプタメチルトリシロキサン (b.p. 141℃) を266g (1.2モル) 使用した以外は実施例1と同様にして下記式(17)で表されるポリエーテルシリコンFを420g得た。

【0049】

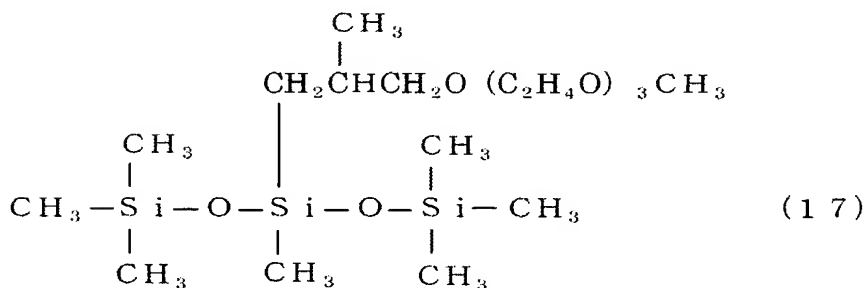
【化15】



(16)

【0050】

【化16】



(17)

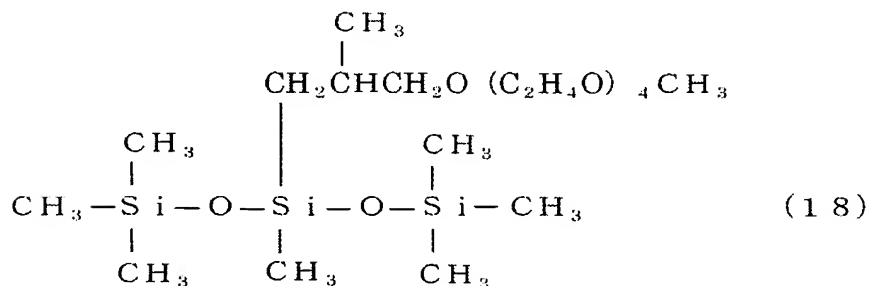
【0051】

[参考例3] Vi/SiH=1/1.2

実施例3のペンタメチルジシロキサンに替えて、参考例2で使用したのと同じ式(18)で示されるヘプタメチルトリシロキサン (b.p. 141℃) を266g (1.2モル) 使用した以外は実施例3と同様にして下記式(20)で表されるポリエーテルシリコンGを450g得た。

【0052】

【化17】



(18)

【0053】

上記実施例及び参考例で得られたポリエーテルシリコンの物性は表1の通りである。

【0054】

【表1】

ポリエーテルシリコン物性一覧表

ポリエーテル シリコン	粘度 (25℃)	屈折率 (25℃)	揮発分*2 (105℃×3Hr)	フリーポリ エーテル*3
A	4.9	1.4298	2.2%	5%
B	9.7	1.4441	3.0%	6%
C	7.2	1.4330	2.2%	4%
D	8.7	1.4420	0.2%	0%
E*1	9.4	1.4298	8.9%	15%
F	6.3	1.4285	1.9%	5%
G	9.5	1.4305	2.2%	6%

【0055】

*1 ポリエーテルシリコンEはフリーポリエーテルに起因する揮発分の影響で、安全性が実施例のポリエーテルシリコンに比較して低い。

*2 揮発分は50mlビーカーにサンプル2g秤量、熱風循環乾燥器内に105℃×3Hr保持し、加熱減量を測定した。

*3 ¹H NMRで測定、反応後に、ポリエーテル末端部分のシグナルを解析し、シリコンと反応したポリエーテルと、反応しなかったポリエーテル（フリーポリエーテル）を計算した。

【0056】

実施例5

エチレンカーボネート（EC）と上記実施例及び参考例で得られたポリエーテルシリコンA～Gを、下記表2で示す割合の混合液1リットルに対して、LiPF₆を152g（1モル）溶解した系において、20℃でのイオン伝導度（mS/cm）を測定した結果を表2に示す。

【0057】

【表2】

番号	EC	ポリエーテルシリコン						イオン 伝導度
		A	B	C	D	F	G	
1	5	5	—	—	—	—	—	4.3
2	5	—	5	—	—	—	—	4.2
3	5	—	—	5	—	—	—	4.2
4	5	—	—	—	5	—	—	4.3
5	5	—	—	—	—	5	—	3.8
6	5	—	—	—	—	—	5	3.9
7	8	2	—	—	—	—	—	6.8
8	8	—	2	—	—	—	—	6.5
9	8	—	—	2	—	—	—	6.7
10	8	—	—	—	2	—	—	6.9
11	8	—	—	—	—	2	—	6.0
12	8	—	—	—	—	—	2	6.1

以上のように実施例の番号1～4は、比較例の番号5～6に比べイオン伝導度高く、また実施例の番号7～10は比較例の番号11～12に比べイオン伝導度高いので、シリコン末端にポリエーテルを導入する方が側鎖に導入する方が有利なことが明白である。



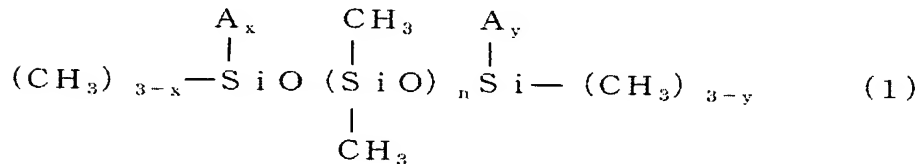
【書類名】要約書

【要約】

【発明の効果】 シリコンの末端部分のみにポリエーテルを含有するポリエーテルシリコンを使用すれば、イオン伝導性が向上するので、イオン伝導性材料として使用可能である。また引火点がジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートより高く、これらを代替可能であり安全面でも良好な材料が得られる。

【解決手段】 以下の一般式(1)で表される末端変性ポリエーテルシリコンであり、フリーポリエーテルがトータル仕込みポリエーテル基準で8%以下であることを特徴とする高イオン伝導性ポリエーテルシリコン。

【化19】



(但し、Aはポリエーテル残基であり、nは0～3の整数である。xは0又は1、yは0又は1であり、 $1 \leq x + y$ である。)

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 6 8 4 2 7
受付番号	5 0 3 0 1 7 9 1 1 5 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 1 月 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年10月29日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 3 6 8 4 2 7

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社